ÜBER HYDROXYDOPPELSALZE DES ZINKS UND ALUMINIUMS

Inauguraldissertation
der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

FRANK SIEGFRIED
von Großhöchstetten

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen.

Bern, den 1. Dezember 1955 Der Dekan: Prof. Dr. W. Feitknecht

Gekürzte, von der Fakultät genehmigte Fassung. Mikrofilmkopien der ungekürzten Dissertation sind bei der Stadt- und Hochschulbibliothek Bern erhältlich.

Buchdruckerei Jakob, Grosshöchstetten - 1956

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

VORWORT

Die vorliegende Dissertation wurde auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich danken für seine wertvollen Ratschläge und für das unermüdliche Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	*Einleitung und Problemstellung*	1
2.	*Versuchsmethodik*	4
2.21	Darstellung der Salze	4
2.22	Untersuchung der Produkte	7
2.23	Schlußbetrachtung	14
3.	*Die reinen Einzelkomponenten*	14
3.31	Amorphes Zinkhydroxyd und Zinkoxyd	14
3.32	Aluminiumhydroxyd	16
3.33	Die Doppelverbindung	24
4.	*Das System Zn-Al-OH-Cl*	31
4.41	Die frischen Fällungen	31
4.42	Die potentiometrische Titration	37
4.43	Der Alterungsvorgang	41
4.44	Die gealterten Produkte	54
4.45	Zusammensetzung	65
4.46	Zusammensetzung und Bildungsbedingungen	80
4.47	Zusammensetzung und Gitterdimensionen	81
4.48	Vollständige Entwässerung der basischen Zn-Al-Doppelchloride	82
5.	*Das System Zn-Al-Br-OH*	84
5.51	Fällungsversuche	84
5.52	Zusammensetzung	104
6.	*Das System Zn-Al-NO_3-OH*	112
6.61	Fällungsversuche	112
6.62	Folgerungen	122
7.	*Das System Zn-Al-SO_4-OH*	125
7.71	Fällungsversuche	125
7.72	Zusammensetzung	142
7.73	Folgerungen	145
8.	*Zusammenfassung*	147
	Literaturverzeichnis	

ZUSAMMENFASSUNG

1 Allgemeines

Durch Fällung aus Mischlösungen von Zink- und Aluminiumsalzen mit Natronlauge wurden Doppelverbindungen dargestellt. Als Anionen der Zink- und Aluminiumsalze wurden gewählt: *Chlorid, Bromid, Nitrat, Sulfat.*

Allgemein entstehen beim Fällen mit einem Unterschuß an Lauge die entsprechenden Zink-Aluminium-Hydroxysalze. Bei einem Laugenzusatz nahe der Menge, die der vollständigen Fällung genügt, erfolgt der Ausbau des Anions aus dem Gitter des gebildeten basischen Salzes: Das Doppelsalz beginnt sich in das Doppelhydroxyd umzuwandeln. Das Doppelhydroxyd leitet sich vom C 19-Typ ab. (Typ des grünen basischen Kobaltbromides.) Den Doppelverbindungen mit eingebautem Chlorid und Bromid kommt dieselbe Struktur wie dem Doppelhydroxyd zu, doch sind die Gitterkonstanten, insbesondere c, etwas größer. Hydroxychlorid und -bromid können kontinuierlich in das Doppelhydroxyd übergehen. In diesen Verbindungen kann demnach die Zusammensetzung in weiten Grenzen ohne Strukturveränderung variieren. Wesentlich komplizierter liegen die Verhältnisse bei Nitrat und Sulfat, wo je zwei Verbindungen von anderer Struktur resultieren.

Um die Verhältnisse überblicken zu können, wurden in einem ersten experimentellen Kapitel die reinen Einzelkomponenten, die auftreten können und ihr Verhalten beim Altern untersucht, wobei neben dem aus normalem Aluminiumchlorid entstehenden monomeren auch das aus dem $^2/_3$-basischen -chlorid entstehende polymere Aluminiumhydroxyd mitberücksichtigt wurde.

2 Die reinen Einzelkomponenten

Amorphes Zinkhydroxyd, das auf dem Röntgendiagramm nur zwei diffuse Schwärzungen zeigt, erweist sich von laminarem Bau. Zinkoxyd bildet spindelförmige Somatoide. Monomeres Aluminiumhydroxyd ist röntgenamorph und bildet kleine, lockere, rundliche Teilchen.

Polymeres Aluminiumhydroxyd, hergestellt durch vollständige Fällung von $^2/_3$-basischem Aluminiumchlorid, unterscheidet sich weder röntgenographisch noch morphologisch wesentlich von monomerem Hydroxyd. Die Alterung bei Zimmertemperatur von polymerem Aluminiumhydroxyd führt zu einem unvollkommen kristallisierten Bayerit in der Form von keilförmigen Somatoiden als Ausbildungsformen.

Wird polymeres Aluminiumhydroxyd bei 100° C gealtert, so bildet sich die stabile Form von Aluminiumhydroxyd: Hydrargillit. Er bildet so hergestellt unregelmäßige dünne Plättchen.

Die Alterung von monomerem Aluminiumhydroxyd bei 100° C führt zu einem röntgenographisch unvollkommen kristallisierten Böhmit, der in sehr kleinen Teilchen auftritt.

Nach zweijähriger Alterung der Lösung von $^2/_3$-basischem Aluminiumchlorid entstand ein Niederschlag, der aber mit keiner der bekannten Aluminiumverbindungen identifiziert werden konnte. Charakterisiert wurde das Produkt durch sein Elektronenbeugungsbild und seine laminare Beschaffenheit.

3 Das System Zn-Al-Cl-OH

Die *potentiometrische Titration von Mischlösungen* mit Natronlauge zeigt, daß die Doppelverbindung bei einem pH von 6—7 ausfällt. Dabei wurde zwischen einer kontinuierlichen und schrittweisen potentiometrischen Verfolgung des Fällungsvorganges unterschieden. Im Fällungsgebiet der Doppelverbindung fällt das pH, das sich nach einer Minute einstellt, im Laufe von vier Stunden um zirka 1 pH-Einheit ab. Dieser Effekt wird durch die Bildung der Doppelverbindung durch die Bindung von amorphem Zinkhydroxyd an das zuerst gefällte Aluminiumhydroxyd bewirkt.

Frische Fällungen haben prinzipiell den gleichen Gittertypus wie gealterte, zeigen aber eine mehr oder weniger starke Fehlordnung. Beim *Altern* heilt das Gitter aus. Diese Ausheilung erfolgt über die Lösung. Die verschiedenen Grade der Ordnung entsprechenden Röntgendiagramme wurden in einer Skala zusammengestellt.

Die gutausgebildete Doppelverbindung zeigt schöne regelmäßig hexagonale Plättchen. Zwischen röntgenographischem Ordnungsgrad und Ausbildungsform ist ein gewisser Zusammenhang festzustellen. Präparate mit geringem Ordnungsgrad zeigen unregelmäßige Filme, zum Teil neben unregelmäßigen Plättchen; mit höherem Ordnungsgrad werden die Plättchen regelmäßig sechseckig.

Der Ordnungsgrad ist abhängig von der Dauer der Alterung, von der Natur der Aluminiumchloridlösung, von dem Verhältnis der Kationen der Ausgangslösung und der zugesetzten Laugenmenge. Bei Verwendung von $^2/_3$-basischem Aluminiumchlorid sind die frischen Fällungen bei niedern Laugenzusätzen höher geordnet als bei normalem Aluminiumchlorid. Bei zinkreichen Fällungen resultieren in der Regel höher geordnete Produkte. Höherer Ordnungsgrad entsteht auch bei Laugenzusätzen nahe am Aequivalenzpunkt.

Die *Zusammensetzung* dieser Doppelverbindungen ist variabel. Sowohl das Kationenverhältnis als auch der Chloridgehalt ändert kon-

tinuierlich. Das Kationenverhältnis ist gegeben durch die Zusammensetzung der Ausgangslösung und den Laugenzusatz. Der Chloridgehalt ist gekoppelt mit dem Kationenverhältnis und ist abhängig vom pH der Lösung. Die Grenzen des Homogenitätsbereiches wurden noch nicht genau festgelegt, sie bewegen sich zwischen dem Kationenverhältnis Zn : Al von 4 : 1 bis 1 : 4. Das Verhältnis Cl : OH schwankt zwischen den Grenzen 0 : 11 bis 1 : 10. Die *Struktur* der Doppelverbindungen entspricht dem Typ des grünen basischen Kobaltbromides mit geordneten Hauptschichten und ungeordneten Zwischenschichten.[1] Ein analoges Beispiel dieser Struktur weist das Doppelhydroxyd von Magnesium und Aluminium auf, wo im Idealfall Magnesiumhydroxyd die Hauptschicht bildet mit Aluminiumhydroxyd als Zwischenschicht.[2] Die Hauptschichten sind rhomboedrisch angeordnet wie beim C 19-Typ.

Gitterdimensionen

$a = 3{,}04 - 3{,}08$ Å

$c = 22{,}2 - 23{,}4$ Å

$c' = 7{,}4 - 7{,}8$ Å

c' entspricht dem Abstand der Hauptschichten. Der Abstand der Kationen in der Hauptschicht a nimmt besonders mit steigendem Zinkgehalt zu, der Schichtenabstand c' nimmt mit steigendem Chloridgehalt zu.

Als Idealformeln werden postuliert:

$$4\,Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Al(OH)_2Cl$$

$$4\,Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Al(OH)_3$$

Durch die Variabilität des Kationenverhältnisses, die auf den Ersatz des Zinks in der Hauptschicht durch Aluminium zurückzuführen ist, wird entweder gekoppelter Ersatz von OH' durch O'' oder Lückenbildung in der Kationenschicht bedingt, entsprechend den Formeln:

1. $(Zn_xAl_y)\ (OH,O)_8 \rightleftharpoons Al\ (OH)_mCl_n\ (x+y=4)$
2. $Zn_x,Al_y,\ (OH)_8 \rightleftharpoons Al\ (OH)_mCl_n$

Für Lückenbildung sprechen folgende Tatsachen:

1. Wassergehalt
2. Dichte
3. Auftreten einer Ueberstrukturlinie bei aluminiumreichen Ansätzen, bedingt durch regelmäßige Anordnung der Leerstellen.

[1] W. Feitknecht und W. Lotmar: Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. (A) 91, 136 (1935).
[2] W. Feitknecht und F. Held: Helv. 27, 1495 (1944).

Die theoretische Zusammensetzung für den Idealfall der regelmäßigen Leerstellenbildung, wobei auf 9 Kationen der Hauptschicht eines fehlt, liegt bei:

$$Zn_{2,68}Al_{0,88}(OH)_8 \rightleftharpoons Al(OH)_3$$

Die vier folgenden Grenzformeln, denen aber noch nicht endgültige Bedeutung beigemessen werden kann, wurden festgestellt:

		a Å	c' Å
Für kleinen Chloridgehalt:			
$Zn_{0,76}Al_{2,6}(OH)_8$	$\rightleftharpoons Al(OH)_{2,56}Cl_{0,44}$	3,04	7,7
$Zn_{3,34}Al_{0,44}(OH)_8$	$\rightleftharpoons Al(OH)_{2,92}Cl_{0,08}$	3,05	7,5
Für großen Chloridgehalt:			
$Zn_{2,08}Al_{1,28}(OH)_8$	$\rightleftharpoons Al(OH)_{2,29}Cl_{0,71}$	3,04	7,45
$Zn_{3,84}Al_{0,11}(OH)_8$	$\rightleftharpoons Al(OH)_{1,94}Cl_{1,06}$	3,07	7,8

Bei der *vollständigen Entwässerung* der basischen Zink-Aluminium-Doppelchloride entsteht Zn-Al-Spinell Al_2ZnO_4 von stöchiometrischer Zusammensetzung. Ueberschüssiges Zink tritt röntgenographisch als Zinkoxyd in Erscheinung.

4 Das System Zn-Al-Br-OH

Die Verhältnisse des Systems Zn-Al-Br-OH liegen ähnlich wie beim System Zn-Al-Cl-OH. Doch ist die Beständigkeit des basischen Bromids geringer, das heißt, der Ersatz von Br' durch OH' erfolgt leichter.

Bei der, den Kationen äquivalenten Laugenmenge resultiert ein fast bromidfreies Doppelhydroxyd.

Die Zusammensetzung der Hydroxyde wurde nicht untersucht.

Der *Homogenitätsbereich*, der noch nicht vollständig abgeklärt ist, ist kleiner und erstreckt sich zwischen den Grenzen:

$$Zn : Al = 4 : 2 \quad \text{bis} \quad 2{,}5 : 2$$

Auch der Bromidgehalt nimmt kleinere Werte an als bei den Chloriden und bewegt sich zwischen den Grenzen:

$$Br : OH = 0 : 11 \quad \text{bis} \quad 0{,}9 : 10{,}1$$

Die *Struktur* entspricht vollständig den basischen Chloriden.

Gitterdimensionen: $a = 3{,}06 - 3{,}10$ Å

$c' = 7{,}7 - 8{,}1$ Å

Das heißt, c' nimmt um etwa 0,3 Å größere Werte an als bei den Chloriden. Wie dort ändern sich die Gitterdimensionen kontinuierlich.

Die durch die Variation des Kationenverhältnisses bedingte Lückenbildung wird auch hier mit denselben Argumenten wahrscheinlicher gemacht wie bei den Chloriden. Die Grenzformeln, die nur für Zink und Aluminium untersucht wurden, nehmen folgende Gestalt an:

$$Zn_{7,43}Al_{1,03}(OH)_8 \rightleftharpoons Al(OH)_{2,53}Br_{0,47}$$

$$Zn_{7,85}Al_{0,1}(OH)_8 \rightleftharpoons Al(OH)_{2,09}Br_{0,91}$$

5 *Das System Zn-Al-NO_3-OH*

Die Beständigkeit des basischen Nitrates ist bedeutend geringer als die der bisher untersuchten Systeme. Der Uebergang in Hydroxyd erfolgt leicht.

Aus den Röntgendiagrammen ist zu schließen, daß zwei Formen von basischem Zn-Al-Doppelnitrat existieren.

α-Hydroxynitrat ergibt ein sehr linienarmes Diagramm. Einigermaßen rein ist die Verbindung nur bei höhern Natriumnitratkonzentrationen zu erhalten. Ohne Nitratzusatz wurde das Doppelnitrat nur im Gemisch mit dem Doppelhydroxyd beobachtet, wobei Uebergänge aufzutreten scheinen.

Das Produkt kann mit der α-Form des grünen basischen Kobaltnitrates verglichen werden. Das Röntgendiagramm weist nur Basis- und Prismen-, dagegen keine Pyramidenreflexe auf. Das Gitter hat demnach die Natur eines unvollkommen geordneten Doppelschichtengitters. Die Gitterkonstanten sind etwas größer als beim β-Hydroxynitrat und betragen:

$$a = 3{,}08 \text{ Å}$$

$$c' = 9{,}04 \text{ Å}$$

β-Hydroxynitrat resultiert bei zinkarmen Ansätzen. Das Röntgendiagramm weist gegenüber dem α-Hydroxynitrat eine Reihe weiterer, ziemlich scharfer Reflexe auf. Es läßt sich nicht wie das Doppelhydroxyd, -chlorid und -bromid indizieren. Die Kristallstruktur weicht folglich vom C 19-Typ ab. Die Linien lassen sich hexagonal indizieren, wobei ebenfalls nur Basis- und Prismenreflexe auftreten, aber mit einem um zirka $\sqrt{3}$ mal größerem a als bei der α-Form. Der Schichtabstand ergibt sich zu rund 8,9 Å, der Abstand a zu 5,28 Å, was einem Abstand der

Metallionen in der Hauptschicht von 3,06 Å entspricht. Die Elementarzelle erscheint demnach gegenüber der ursprünglichen hexagonalen Elementarzelle gedreht, die Seitenkante um $\sqrt{3}$ vergrößert. Aehnliche Strukturen wurden beim Ca-Al-Doppelnitrat und beim Cd-Al-Doppelnitrat angetroffen. Bei diesen Salzen fehlt jedes dritte Metallatom in der Hauptschicht. Die Frage bleibt vorläufig offen, ob dies auch hier der Fall ist.

Der Schichtabstand der beiden Doppelnitrate beträgt 9,04 beziehungsweise 8,9 Å. Davon nimmt die Hauptschicht, bestehend aus einer Metallschicht und beidseitig zweier Hydroxydschichten, 4,6 Å ein. Die Differenz von 4,4 beziehungsweise 4,3 Å läßt dem Nitratdreieck genügend Platz, sich senkrecht zur Basisebene zu lagern.

6 Das System Zn-Al-SO_4-OH

Wie bei den basischen Doppelnitraten, existieren auch hier zwei Formen von basischem Zn-Al-Doppelsulfat.

Bei allen Ansätzen fällt zuerst eine instabile Verbindung DSα aus. Sie zeigt ein Röntgendiagramm mit wenigen, verbreiterten Linien. Der Schichtabstand hat gegenüber DSβ und dem Doppelhydroxyd mittlere Größe. Die Verbindung geht rasch, besonders bei hohen pH-Werten unter Austritt von Sulfat-Ion, in Doppelhydroxyd über.

Das Doppelhydroxyd seinerseits setzt sich, je nach Versuchsbedingungen in ein vollkristallines Doppelsulfat um. Diese Umsetzung geht unter der Mutterlauge vor sich, so daß wieder Sulfat aufgenommen wird. Bei höherer Temperatur geht das gebildete Doppelsulfat anscheinend wieder vollständig in Doppelhydroxyd über. Doch ist die Kinetik der Bildungs- und Zerfallsvorgänge der beiden Verbindungen verwickelt und noch nicht abgeklärt.

Rein wurde die vollkristalline Doppelverbindung bei hohen Natriumsulfatzusätzen erhalten.

Reine Produkte folgender *Zusammensetzung* wurden isoliert:

$$\text{DS}\alpha : \text{Zn}_{2,39}\text{Al}_{1,07}(\text{OH})_8 \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_{1,78}(\text{SO}_4)_{0,61}$$

$$\text{DS}\beta : \text{Zn}_{2,99}\text{Al}_{0,67}(\text{OH})_8 \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_{1,3}(\text{SO}_4)_{0,85} \cdot x\,\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Zn}_{3,05}\text{Al}_{0,63}(\text{OH})_8 \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_{1,36}(\text{SO}_4)_{0,82} \cdot x\,\text{H}_2\text{O}$$

DSα hat eine *Struktur* ähnlich wie die α-Form des basischen Nitrates. Sie besitzt die Natur eines unvollkommen geordneten Doppelschichtengitters mit Zwischenschichten, die dem Sulfattetraeder genügend Platz bieten.

Gitterdimensionen $a = 3{,}04$ Å
$c' = 8{,}68$ Å

Das linienreiche Diagramm der vollkristallinen Verbindung wurde noch nicht vollständig indiziert. Analog den andern basischen Salzen entspricht a' dem Abstand der Metallatome in der Hauptschicht, c' dem Schichtabstand.

Gitterdimensionen $a' = 3{,}09$ Å
$c' = 11{,}06$ Å

Aus der Größe des Schichtenabstandes ergibt sich in Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung, daß bei dieser Verbindung die Zwischenschicht auch noch Wasser enthält. Die in der oben mitgeteilten Formel in Analogie zum Doppelhydroxyd und den Hydroxyhalogeniden angegeben Verteilung der Kationen auf die Haupt- und Zwischenschichten erscheint noch unsicher.

LEBENSLAUF

Ich wurde am 9. Dezember 1925 in Bern-Bümpliz geboren. Primar- und Sekundarschule durchlief ich in Bümpliz. 1942 trat ich an die Realabteilung des städtischen Gymnasiums in Bern über, wo ich im Herbst 1946 die Maturitätsprüfung bestand. Anschließend immatrikulierte ich mich an der Universität Bern und widmete mich dem Chemiestudium mit den Nebenfächern Physik und Mineralogie. Mein Studium wurde oft durch Erwerbstätigkeit unterbrochen. Anfangs 1953 begann ich mit der vorliegenden Dissertation. In den Jahren 1953 bis 1955 war ich Assistent am Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie.